

BEST AVAILABLE COPY

Int. Cl. 2:

D 06 M 15/52

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

ABSTRACT ATTACHED

Behördenstempel

DT 27 09 019 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 27 09 019

(21)

Aktenzeichen:

P 27 09 019.3

(22)

Anmeldetag:

2. 3. 77

(43)

Offenlegungstag:

8. 9. 77

(31)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

4. 3. 76 USA 663871

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung eines Fasergegenstandes

(71)

Anmelder:

Allied Chemical Corp., Morristown, N.J. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Seiffert, K., Dipl.-Phys.;
Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

(72)

Erfinder:

Mares, Frank, Whippany; Largman, Theodore, Morristown;
N.J. (V.St.A.)

DT 27 09 019 A 1

Dr. Hans-Heinrich Willrath †
Dr. Dieter Weber
Dipl.-Phys. Klaus Seiffert

PATENTANWÄLTE
2709019

D - 62 WIESBADEN 1.3.1977
Postfach 6145 W/ep
Gustav-Freytag-Straße 25
☎ (0 61 21) 37 27 20
Telegrammadresse: WILLPATENT
Telex : 4-186 247

P.D. 7000-1174

Allied Chemical Corporation
Morristown, New Jersey 07960
U S A

Verfahren zur Behandlung eines Fasergegenstandes

Priorität: 4.März 1976 in USA
Serial No.: 663 871

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

1. Verfahren zur Behandlung von Fasergegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasergegenstände mit einem hydrophilen Additiv, einem polyfunktionellen Reaktionspartner und einem Stickstoffkatalysator in Berührung bringt und diese so in die Fasergegenstände einarbeitet, sodann die Fasergegenstände erhitzt und auf diese Weise das eingearbeitete Additiv mit dem eingearbeiteten Reaktionspartner umsetzt, wobei man als hydrophile Additive

709836/0897

Postcheck: Frankfurt/Main 67 63-602 Bank: Dresdner Bank AG, Wiesbaden, Konto-Nr. 276 807

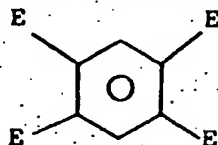
ORIGINAL INSPECTED

2709019

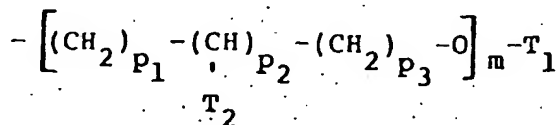
- 1) eine oder mehrere Verbindungen mit wenigstens zwei Äthergruppen und wenigstens einer Hydroxylgruppe je Molekül und/oder
- 2) eine oder mehrere Verbindungen mit wenigstens einer zweibindigen Gruppe der Formel -NHCO- und wenigstens einer Hydroxylgruppe je Molekül und/oder
- 3) eine oder mehrere Verbindungen mit wenigstens zwei Gruppen -CH- und wenigstens einer zusätzlichen Hydroxylgruppe OH
je Molekül verwendet und als polyfunktionellen Reaktionspartner eine oder mehrere Verbindungen mit wenigstens zwei aus Epoxidgruppen und/oder Isocyanatgruppen bestehenden Resten je Molekül verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophiles Additiv eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

(A)



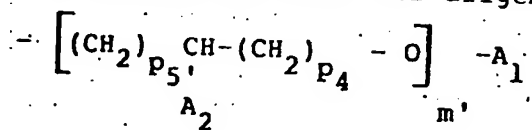
worin zwei Gruppen E die Bedeutung E_1 und zwei Gruppen E die Bedeutung E_2 haben, wobei (i) E_1 eine Gruppe $\text{-CON(R}_1)_2$ oder $\text{-CO}_2\text{R}_1$ bedeutet, worin R_1 einen einbindigen Rest der Formel



bedeutet, worin m eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, P_1 , P_2 und P_3 0 oder 1 bedeuten, T_2 ein Wasserstoffatom, eine

709836/0897

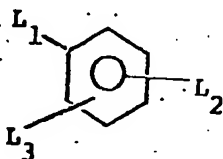
OH-Gruppe, T_1 oder OT_1 bedeutet und T_1 unabhängig von der Stelle seines Vorkommens ein Rest der allgemeinen Formel



ist, worin m' eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, p_4 und p_5 jeweils 0 oder 1 bedeuten, A_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und A_2 einen Rest der Formel $-X$ oder $-OX$ bedeutet, worin X ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und (ii) E_2 die Gruppe $-CO_2H$ oder $-CO_2(CH_2)_{x_1}(CHOH)_{x_2}CH_2Q$ bedeutet, worin x_1 und x_2 jeweils 0 oder 1 bedeuten und Q ein Wasserstoffatom oder eine OH-Gruppe bedeutet, wobei

- 1) die Summe von p_1 , p_2 und p_3 wenigstens 2 sein muß,
- 2) die Summe von p_4 und p_5 wenigstens 1 sein muß,
- 3) $\sum m$ wenigstens 2 sein muß,
- 4) wenn Q eine OH-Gruppe ist, x_1 und x_2 jeweils 1 sein müssen und
- 5) wenigstens eine der Gruppen E wenigstens eine OH-Gruppe enthalten muß,

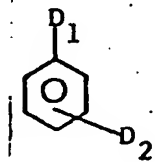
oder Verbindungen der allgemeinen Formel (B)



worin L_1 , L_2 und L_3 unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CON}(\text{R}_1)_2$, $-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{x_1}(\text{CHOH})_{x_2}\text{CH}_2\text{Q}$ oder $-\text{CO}_2\text{R}_1$ bedeuten, worin x_1 , x_2 , Q und R_1 wie oben definiert sind, wobei

- 1) wenigstens eine der Gruppen L_1 , L_2 und L_3 wenigstens eine OH-Gruppe enthalten muß,
- 2) wenigstens eine der Gruppen L_1 , L_2 und L_3 die Gruppe $-\text{CO}_2\text{R}_1$ sein muß,
- 3) die Summe von \bar{p}_1 , \bar{p}_2 und \bar{p}_3 wenigstens 2 sein muß,
- 4) die Summe von p_4 und p_5 wenigstens 1 sein muß,
- 5) $\sum m$ wenigstens 2 sein muß und
- 6) wenn Q eine OH-Gruppe ist, x_1 und x_2 jeweils 1 bedeuten muß

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (C)

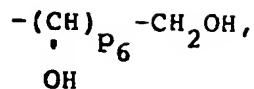


worin D_1 und D_2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $-\text{O}_2\text{CR}_2$ oder $-\text{NHCR}_2$ bedeuten, worin R_2 einen einbindigen Rest



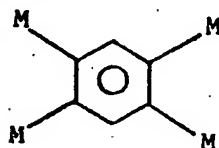
2709019

der allgemeinen Formel



bedeutet, worin p_6 eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (D)

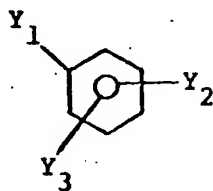


worin zwei der Gruppen M die Bedeutung M_1 und zwei der Gruppen M die Bedeutung M_2 besitzen, wobei M_1 und M_2 einbindige Reste bedeuten die unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $-\text{O}_2\text{CR}_2$ und $-\text{NHCR}_2$ sind, worin R_2 die obige

O

Bedeutung hat,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (E)



worin Y_1 , Y_2 und Y_3 unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $-\text{O}_2\text{CR}_2$ und $-\text{NHCR}_2$ bedeuten, worin R_2 wie oben definiert ist,

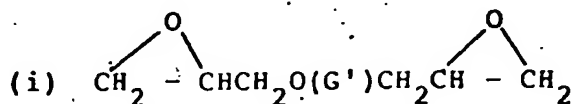
O

oder Gemische solcher Verbindungen verwendet.

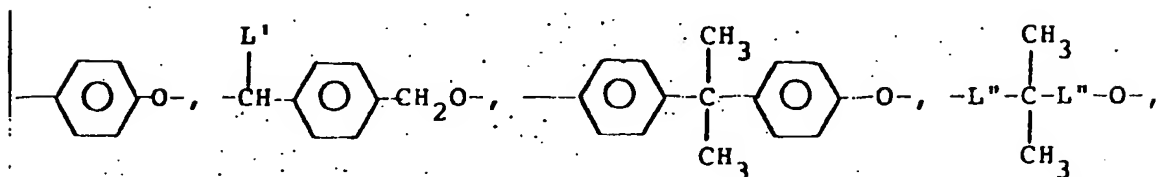
709836/0897

2709019

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als polyfunktionellen Reaktionspartner eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

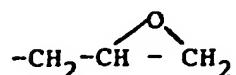


worin G' eine der Gruppen $-(\text{CH}_2\underset{\text{L}}{\text{CHO}})_g-$,



und $\text{CH}_2\underset{\text{L}'}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_g\text{O-}$ bedeutet, worin g eine ganze Zahl von

1 bis 10 ist, g' eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, L ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ oder



bedeutet, L' ein Wasserstoff-

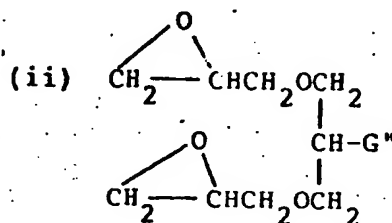
atom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2$ bedeutet und L'' einen

709836/0897

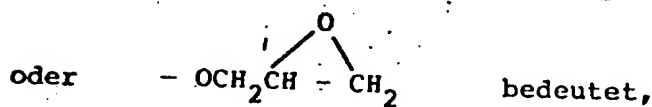
2709019

gesättigten Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel



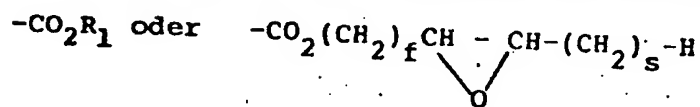
worin G eine der Gruppen -OH, -OCH₂CH(OH)CH₂OH



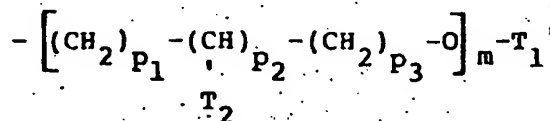
oder Verbindungen der allgemeinen Formel



worin J₁, J₂ und J₃ unabhängig voneinander die Gruppen



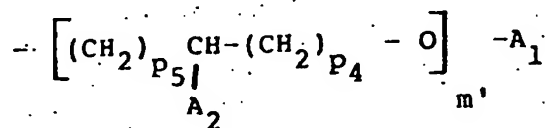
bedeuten, worin f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, s eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist und R₁ einen einbindigen Rest der Formel



709836/0897

2709019

bedeutet, worin m eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, p_1 , p_2 und p_3 0 oder 1 bedeuten, T_2 ein Wasserstoffatom, eine OH-Gruppe, T_1 oder OT_1 bedeutet und T_1 unabhängig von der Stelle seines Vorkommens ein Rest der allgemeinen Formel

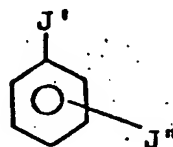


ist, worin m' eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, p_4 und p_5 jeweils 0 oder 1 bedeuten, A_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und A_2 einen Rest der Formel $-X$ oder $-OX$ bedeutet, worin X ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei

- von
- 1) die Summe p_1 , p_2 und p_3 wenigstens 2 sein muß,
 - 2) die Summe von p_4 und p_5 wenigstens 1 sein muß,
 - 3) $\sum m$ wenigstens 2 sein muß,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel

(iv)



worin J' und J'' gleich oder verschieden sind und einbindige Reste der allgemeinen Formel $-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_f\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{H}$

bedeuten, in der f und s wie oben definiert sind, verwendet.

709836/0897

2709019

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als polyfunktionelle Reaktionspartner

- 1) ein oder mehrere difunktionelle Isocyanate der allgemeinen Formel $T_3(NCO)_2$, worin T_3 eine zweibindige Gruppe bedeutet, die eine Alkylengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein alkylsubstituierter Arylrest mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein Rest der Formel $-T_4'OT_4'-$ oder ein Rest der Formel

$$\begin{array}{c} R'' \\ | \\ -T_4'NT_4'- \end{array}$$

ist, worin T_4' eine zweibindige Alkylengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine zweibindige Arylengruppe und R'' eine einbindige Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder

- 2) ein oder mehrere trifunktionelle Isocyanate der allgemeinen Formel $T_4(NCO)_3$, worin T_4 eine dreibindige Gruppe bedeutet, die eine Alkylengruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylengruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine alkylsubstituierte Arylengruppe mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel $-T_4'NT_4'-$ ist, worin



T_4' wie oben definiert ist, verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als polyfunktionelle Reaktionspartner von Isocyanatgruppen freie Verbindungen verwendet und als Stickstoffkatalysator tertiäre

709836/0897

Amine, Aminosäuren, Caprolactam oder Gemische hiervon verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als polyfunktionelle Reaktionspartner Verbindungen mit wenigstens einer Isocyanatgruppe und als Stickstoffkatalysator tertiäre Amine oder Gemische derselben verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Fasergegenstände behandelt, die aus einem faserbildenden thermoplastischen Harz bestehen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Mittel zur Behandlung von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Gegenständen und spezieller ein Verfahren und Mittel, Kunstfasern Benetzbarkeit zu verleihen und speziell, Polyäthylenterephthalatfasern Benetzbarkeit zu verleihen.

In der Vergangenheit fanden Kunstfasern weite Verbreitung in der Industrie und beim Verbraucher infolge der Festigkeit, Zähigkeit und des hohen Modul dieser Fasern und der daraus hergestellten Waren. Trotz dieser positiven Merkmale gibt es jedoch bestimmte Eigenschaften synthetischer Fasern, die von dem Verbraucher beanstandet werden. Unter diesen Eigenschaften findet sich, daß die Fasern allgemein hydrophob sind und daher keine Feuchtigkeit absorbieren und transportieren und statische Ladungen ableiten. Sie haben auch eine Neigung, Schmutzablagerungen anzunehmen und festzuhalten. Außerdem sind speziell Polyäthylenterephthalatfasern schwierig mit Dispersionsfarbstoffen und Farbstoffen auf Wassergrundlage anzufärben.

Es wurden bereits Versuche unternommen, die negativen Aspekte von Kunstfasern durch in ihrer Fähigkeit zur Wechselwirkung mit Wasser nahezu neutrale Fasern auszuschalten. In der Literatur gibt es viele Lösungsvorschläge für dieses Problem: Erstens werden hydrophile Polymere durch Polymerisation neuer Monomere mit daran hängenden hydrophilen Gruppen oder durch Copolymerisation der bestehenden Monomeren mit neuen hydrophilen Monomeren gebildet. Zweitens wurde eine Hydrolyse der Ober-

fläche der Fasern ausgeführt, um OH-Gruppen auf der Oberfläche zu bilden. Auch wurde ein Aufpfropfen hydrophiler Einheiten auf die Faseroberfläche versucht. Schließlich wurden polymere hydrophile, wasserunlösliche Nachbehandlungsmittel auf nachbehandelte Waren aus den synthetischen Fasern aufgebracht.

Der erste Weg ist tatsächlich eine Zurückweisung der bestehenden Fasern und erfordert die Herstellung einer vollständig neuen Faser, was zu beachtlichen Kosten in Verbindung mit der Einführung einer neuen Fasertypen auf dem Markt führt. Der zweite Weg, nämlich die Hydrolyse der Polymeroberfläche, ist ein sehr empfindliches Verfahren und kann zu niedermolekularen Verbindungen auf der Faseroberfläche führen, was die Stabilität dieser Faserart beim Waschen vermindert. Stärkere Hydrolyse kann zu einem Teilabbau des Polymers und damit zur Abnahme der Faserfestigkeit führen.

Aufpfropfen hydrophiler Verbindungen, wie von Acrylsäure, auf die Faseroberfläche ist eine Radikalreaktion, die gewöhnlich durch γ -Strahlung oder andere Quellen hoher Energie eingeleitet wird. Der Hauptnachteil ist eine niedrigere Effizienz einer Radikalbildung auf dem Polymergrundgerüst und die leichte Polymerisation von Acrylsäure zu Polyacrylsäure ohne chemische Bindung an die Faseroberfläche.

Schließlich führt die Anwendung polymerer Textilnachbehandlungsmittel normalerweise zu Modifikationen geringer Dauerhaftigkeit bei Abrieb und zeugt gewöhnlich ein Hindernis für das

nachfolgende Anfärben des behandelten Gewebes. Die Anwendung eines polymeren Textilnachbehandlungsmittels ist daher gewöhnlich die letzte Herstellungsstufe bei den fertigen Produkten. Da die Nachbehandlungsmittel allgemein weiche Kunststoffpolymere sind, können sie als Schmutzfänger dienen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung bekommt man hydrophile Additive, die einer Vielzahl von Fasern und daraus hergestellten Gegenständen Benetzbarkeit und ladungsverteilende oder ableitende Eigenschaften verleihen. Wenn hier der Ausdruck "Fasergegenstand" benützt wird, so bedeutet er Einzelfäden, Faserbänder, Fadenbündel, Garne und aus allen diesen hergestellte Gegenstände (wie Textilstoffe), und zwar gewebte und nichtgewebte Gegenstände. Diese Faseradditive können einem Fasergegenstand Benetzbarkeit, Ladungsverteilung oder beides und außerdem verschiedene Grade von Waschbeständigkeit und Abriebbeständigkeit verleihen und gestatten die Produktion von Fasergegenständen mit einem weiten Bereich von Oberflächeneigenschaften.

Die erwünschte Wasserabsorbierbarkeit kann erreicht werden, indem man

- a) den Fasergegenstand in einem flüssigen Medium mit
 - 1) wenigstens einem hydrophilen Additiv nach der vorliegenden Erfindung,
 - 2) wenigstens einem polyfunktionellen Reaktionspartner mit wenigstens zwei Gruppen je Molekül, die Epoxid- und/oder Isocyanatgruppen sind, und

3) einem geeigneten Stickstoffkatalysator bei solchen Bedingungen behandelt, die das Additiv, den Reaktionspartner und den Katalysator in den Fasergegenstand einarbeiten, und

b) den behandelten Fasergegenstand erhitzt.

Durch Beobachtung von Faseroberflächen unter Verwendung eines Abtastelektronenmikroskops wurde gefunden, daß bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hydrophile Additive in die Faseroberfläche eingearbeitet werden und ein integraler Bestandteil der Faser werden, was im Gegensatz zu den nicht verträglichen polymeren hydrophilen Chemikalien nach dem Stand der Technik steht. Die ausgewählte hydrophile Verbindung, der polyfunktionelle Reaktionspartner und der Stickstoffkatalysator werden in das Fasergrundmaterial für eine Umsetzung des hydrophilen Additivs und des polyfunktionellen Reaktionspartners nahe der Faseroberfläche unter Bildung oligomerer Teilchen eingearbeitet, die in dem Fasergrundmaterial des ursprünglichen Polymers verankert sind. So wird eine Faser produziert, die dazu neigt, ihre Benetzbarkeit und Ladungsverteilungs- bzw. Ladungsableiteigenschaften länger zu behalten als Fasern, die mit polymeren hydrophilen Überzügen nach dem Stand der Technik ausgestattet sind, da die hydrophilen Oberflächen, die nach der vorliegenden Erfindung gebildet werden, gegen Abrieb beim Tragen oder Waschen beständig sind.

Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, daß die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erzeugten hydrophilen Oberflächen ein Farbstoffeindringen nicht verhindern, so daß die behandelten Fasergegenstände anschließend eingefärbt werden können. Außerdem wurde beobachtet, daß die Additive nach der vorliegenden Erfindung nicht merklich von dem behandelten Fasergegenstand zu unbehandelten Geweben oder Fasern übertragen werden, so daß es ohne weiteres möglich ist, die behandelten Fasergegenstände zusammen mit unbehandelten Geweben oder Fasern zu waschen oder weiter zu verarbeiten, ohne daß eine Übertragung der hydrophilen Additive erfolgt.

Es können die Additive nach der vorliegenden Erfindung in eine Faser eingearbeitet werden, was zu einer modifizierten Faser führt, aus welcher ein erwünschter Gegenstand (beispielsweise Kleidungsstücke) unter Verwendung üblicher Verfahrensstufen, wie durch Kräuseln, Zwirnen, Stricken, Weben usw., hergestellt werden kann, ohne die modifizierten Oberflächeneigenschaften der Fasern zu zerstören.

Die als Faseradditive nach der vorliegenden Erfindung verwendeten hydrophilen Additive bestehen

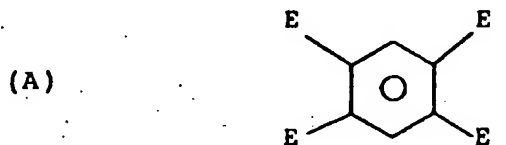
- 1) aus Verbindungen mit wenigstens zwei Äthergruppen und wenigstens einer OH-Gruppe je Molekül,

2) aus Verbindungen mit wenigstens einem Carbamylrest
(-NHCO-) und wenigstens einer OH-Gruppe je Molekül,

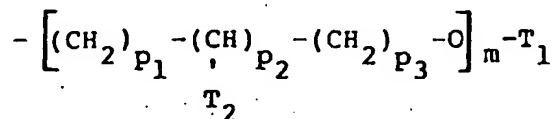
3) aus Verbindungen mit wenigstens zwei -CH-Resten und
OH

wenigstens einer zusätzlichen OH-Gruppe je Molekül.

Bevorzugt sind Verbindungen, die in die obige Gruppe fallen und wenigstens zwei OH-Gruppen je Molekül enthalten. Bei dem Verfahren der Erfindung geeignete hydrophile Additive sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel

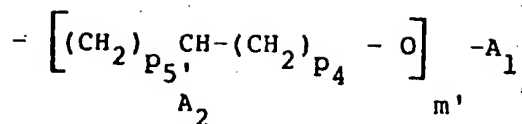


worin zwei Gruppen E die Bedeutung E_1 und zwei Gruppen E die Bedeutung E_2 haben, wobei (1) E_1 eine Gruppe $-\text{CON}(\text{R}_1)_2$ oder $-\text{CO}_2\text{R}_1$ bedeutet, worin R_1 einen einbindigen Rest der Formel



bedeutet, worin m eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, P_1 , P_2 und P_3 0 oder 1 bedeuten, T_2 ein Wasserstoffatom, eine OH-Gruppe, T_1 oder OT_1 bedeutet und T_1 unabhängig von der Stelle seines Vorkommens ein Rest der allgemeinen Formel

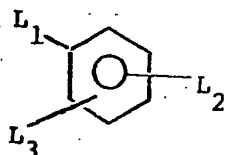
2709019



ist, worin m' eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, p_4 und p_5 jeweils 0 oder 1 bedeuten, A_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und A_2 einen Rest der Formel $-X$ oder $-OX$ bedeutet, worin X ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und (ii) E_2 die Gruppe $-\text{CO}_2\text{H}$ oder $-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{x_1}(\text{CHOH})_{x_2}\text{CH}_2\text{Q}$ bedeutet, worin x_1 und x_2 jeweils 0 oder 1 bedeuten und Q ein Wasserstoffatom oder eine OH-Gruppe bedeutet, wobei

- 1) die Summe von p_1 , p_2 und p_3 wenigstens 2 sein muß,
- 2) die Summe von p_4 und p_5 wenigstens 1 sein muß,
- 3) $\sum m$ wenigstens 2 sein muß,
- 4) wenn Q eine OH-Gruppe ist, x_1 und x_2 jeweils 1 sein müssen und
- 5) wenigstens eine der Gruppen E wenigstens eine OH-Gruppe enthalten muß,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (B)

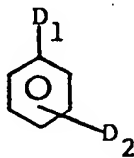


2709019

worin L_1 , L_2 und L_3 unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CON}(\text{R}_1)_2$, $-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{x_1}(\text{CHOH})_{x_2}\text{CH}_2\text{Q}$ oder $-\text{CO}_2\text{R}_1$ bedeuten, worin x_1 , x_2 , Q und R_1 wie oben definiert sind, wobei

- 1) wenigstens eine der Gruppen L_1 , L_2 und L_3 wenigstens eine OH-Gruppe enthalten muß,
- 2) wenigstens eine der Gruppen L_1 , L_2 und L_3 die Gruppe $-\text{CO}_2\text{R}_1$ sein muß,
- 3) die Summe von p_1 , p_2 und p_3 wenigstens 2 sein muß,
- 4) die Summe von p_4 und p_5 wenigstens 1 sein muß,
- 5) $\sum m$ wenigstens 2 sein muß und
- 6) wenn Q eine OH-Gruppe ist, x_1 und x_2 jeweils 1 bedeuten muß

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (C)

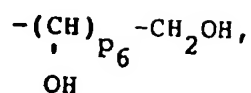


worin D_1 und D_2 unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $-\text{O}_2\text{CR}_2$ oder $-\text{NH}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{R}_2$ bedeuten, worin R_2 einen einbindigen Rest

709836/0897

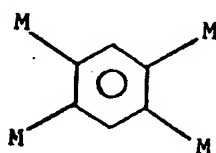
2709019

der allgemeinen Formel



bedeutet, worin p_6 eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (D)

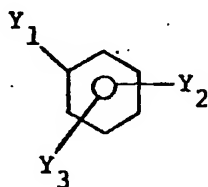


worin zwei der Gruppen M die Bedeutung M_1 und zwei der Gruppen M die Bedeutung M_2 besitzen, wobei M_1 und M_2 einbindige Reste bedeuten die unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $\text{-O}_2\text{CR}_2$ und -NHCR_2 sind, worin R_2 die obige

O

Bedeutung hat,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel (E)



worin Y_1 , Y_2 und Y_3 unabhängig voneinander Gruppen der Formeln $\text{-O}_2\text{CR}_2$ und -NHCR_2 bedeuten, worin R_2 wie oben definiert ist.

O

709836/0897

Außerdem können als Additive selbstverständlich Gemische dieser Verbindungen verwendet werden.

Wenn hier bei der Definition der einbindigen Reste A_1 und A_2 von Alkylgruppen die Rede ist, so meint dieser Ausdruck sowohl verzweigt-kettige als auch geradkettige Gruppen.

Der Ausdruck " $\sum m$ ", wie er hier verwendet wird, soll die Summe der Zahlen m und m' an allen Stellen ihres Vorkommens in dem Rest R_1 je Molekül des hydrophilen Additivs bedeuten.

Ein bevorzugter Bereich von m liegt bei 0 bis 7, und ein bevorzugter Bereich für m' liegt bei 0 bis 4. Vorzugsweise wird T_2 aus den Bedeutungen Wasserstoff, $-OH$ und $-OT_1$ ausgewählt, wobei m und m' durch ihre betreffenden bevorzugten Bereiche definiert sind.

Innerhalb der Klasse A sind E_1 und E_2 vorzugsweise gleich oder verschieden und bedeuten $-CO_2R_1$, worin R_1 wie oben definiert ist.

Bevorzugte Additive der Klasse B sind jene, worin L_1 , L_2 und L_3 gleich oder verschieden sind und die Gruppe $-CO_2R_1$ bedeuten. Bevorzugte Additive der Klassen C, D und E sind jene, worin D_1 , D_2 , M_1 , M_2 , Y_1 , Y_2 und Y_3 in den betreffenden Klassen gleich oder verschieden sind und die Gruppe $-CO_2CR_2$ bedeuten, worin R_2 wie oben definiert ist.

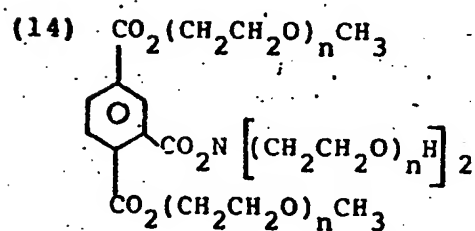
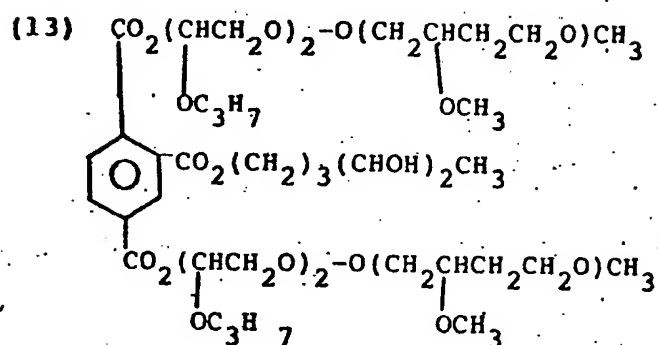
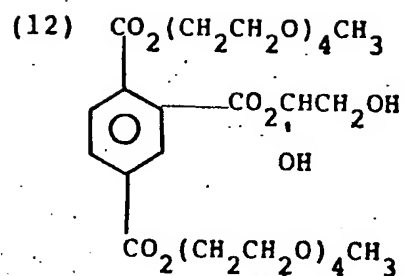
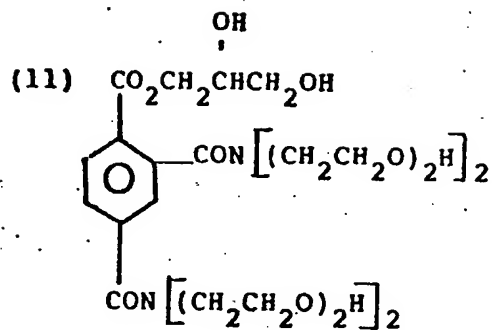
Die hydrophilen Additive der Klasse A können ein Isomeres der Formel der Klasse A umfassen, wie beispielsweise das "para-Isomere", worin die Gruppen E_1 sich in einer para-Stellung bezüglich der anderen Gruppen befinden, so daß die Gruppen E_2 sich in der para-Stellung zueinander befinden, oder das "meta-Isomere", worin die Gruppen E_1 sich in meta-Stellung zueinander befinden, so daß die Gruppen E_2 in meta-Stellung zueinander angeordnet sind. Gemische dieser isomeren Additive der Klasse A, wie Gemische der meta- und para-Isomeren der Klasse A, können ebenfalls verwendet werden. Vorzugsweise werden in dem Verfahren nach der Erfindung etwa 50:50-molare Gemische der para- und meta-Isomeren der Additive der Klasse A verwendet.

Die Isomeren der Klasse D sind ähnlich definiert, so daß beispielsweise die para-Isomeren der Klasse D den Additiven der Klasse entsprechen, worin die Gruppen M_1 sich in einer para-Stellung zueinander befinden, so daß auch die Gruppen M_2 in einer para-Stellung zueinander stehen. Wie die Additive der Klasse A können auch die Additive der Klasse D Isomerengemische umfassen. Bevorzugte Isomerengemische der Additive der Klasse D sind etwa 50:50-molare Gemische der para- und meta-Isomeren.

Bevorzugt als die hydrophilen Additive der Klasse B sind etwa 50:50-molare Gemische der para- CO_2R_1 -Additive der Klasse B (worin L_1 und L_2 jeweils $-\text{CO}_2\text{R}_1$ bedeuten und sich in einer para-

2709019

Klasse B

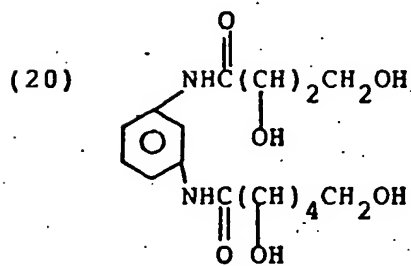
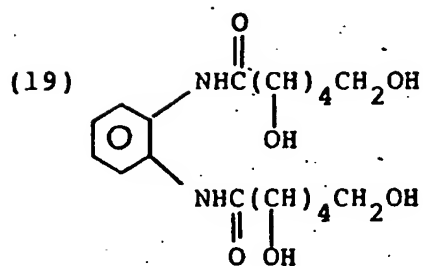
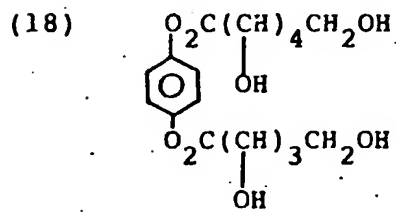
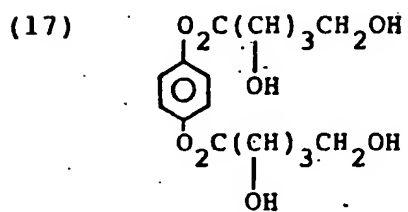
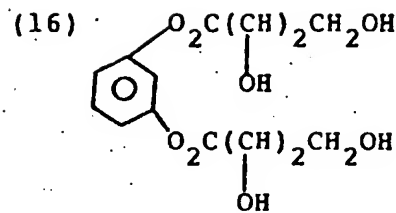
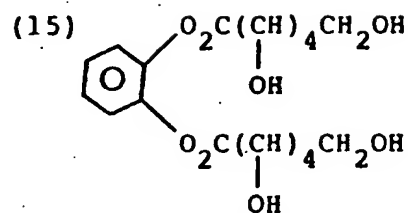


n=6, 7, 8
(gemittelt n=7)

709836/0897

2709019

Klasse C

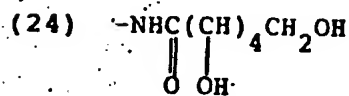
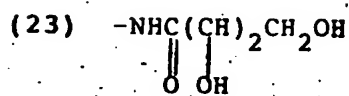
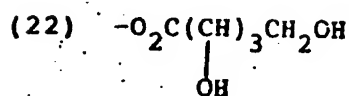
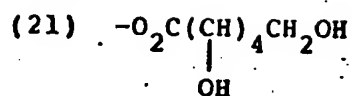


709836/0897

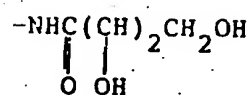
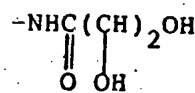
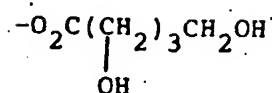
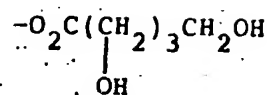
2709019

Klasse D

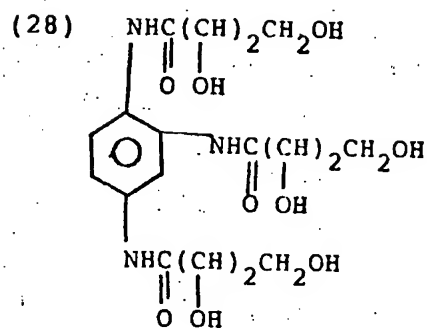
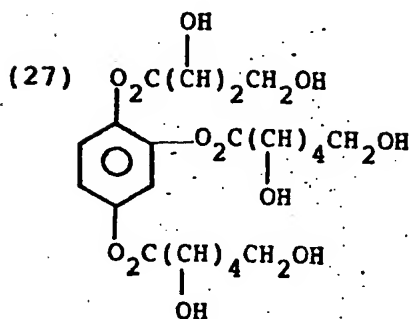
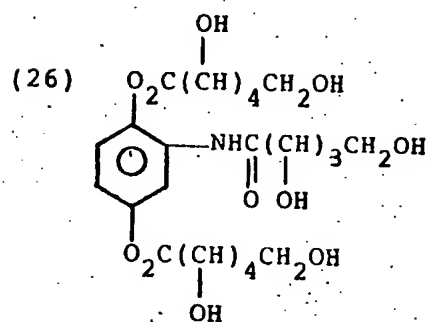
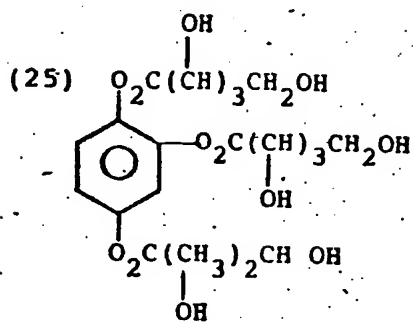
M₁



M₂



Klasse E

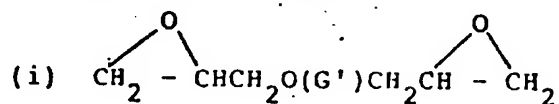


709836/0897

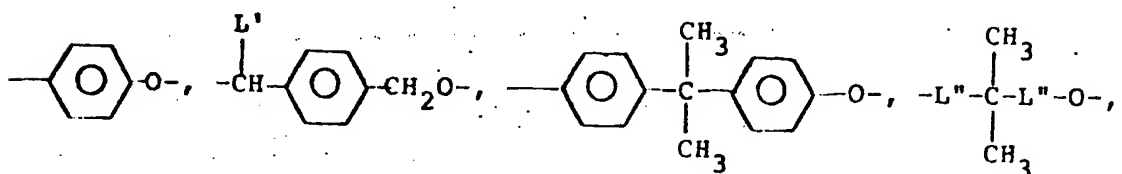
Außer daß das hydrophile Additiv die obige chemische Struktur hat, muß es auch bestimmte physikalische Eigenschaften besitzen. Die Additive müssen im wesentlichen thermisch stabil bei den in der Hitzebehandlungsstufe verwendeten Temperaturen sein, die allgemein im Bereich von 90 bis 230°C liegen. Ein Additiv ist thermisch stabil, wenn es das Hitzebehandlungsverfahren überlebt, ohne daß sich unerwünschte Hitzezersetzungsprodukte bilden und ohne daß es sich soweit zersetzt, daß seine den Fäden Benetzbarkeit und antistatische Eigenschaften verleihende Wirksamkeit merklich verloren geht. Außer daß es thermisch stabil ist, muß das Additiv auch nichtflüchtig sein, das heißt, es darf bei der ausgewählten Hitzebehandlungstemperatur nicht wesentlich flüchtig sein, da es sonst aus dem Faden entweichen würde. Um geeignet zu sein, muß das Additiv eine starke Bindefähigkeit für Wasserstoff haben, wie sich durch die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, Methanol oder Ätherlösungsmitteln, (wie Dioxan) zeigt.

Die polyfunktionellen Reaktionspartner, die in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Verbindungen mit wenigstens zwei Resten, die Epoxid-und/oder Isocyanatgruppen sind, je Molekül und Gemische solcher Verbindungen. Es können somit als polyfunktioneller Reaktionspartner Verbindungen, wie difunktionelle oder trifunktionelle Epoxide, difunktionelle oder trifunktionelle Isocyanate,

Beispiele geeigneter polyfunktioneller Epoxide sind Verbindungen der allgemeinen Formel

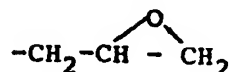


worin G' eine der Gruppen $-(\text{CH}_2\text{CHO})_g-$,
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{I.}$



und $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_g\text{O}-$ bedeutet, worin g eine ganze Zahl von

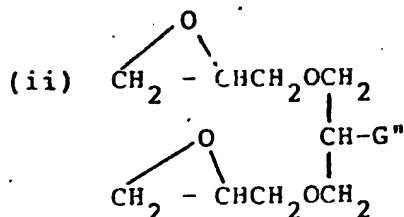
1 bis 10 ist, g' eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, L ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest, die Gruppe $-CH_2OH$, $-CH_2Cl$ oder



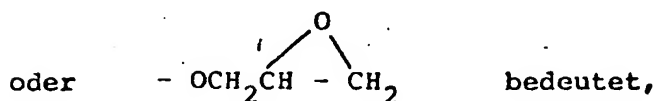
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ bedeutet, L' ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ bedeutet und L" einen

gesättigten Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel



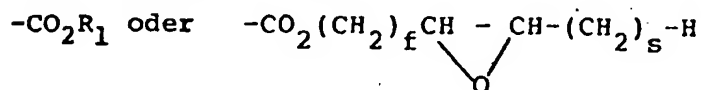
worin G'' eine der Gruppen -OH, -OCH₂CH(OH)CH₂OH



oder Verbindungen der allgemeinen Formel



worin J₁, J₂ und J₃ unabhängig voneinander die Gruppen

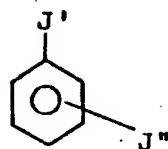


bedeuten, worin f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, s eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist und R₁ wie oben für die hydrophilen Additive der Klasse A definiert ist, wobei wenigstens zwei der Gruppen J₁, J₂ und J₃ eine Epoxidgruppe enthalten,

oder Verbindungen der allgemeinen Formel.....

2709019

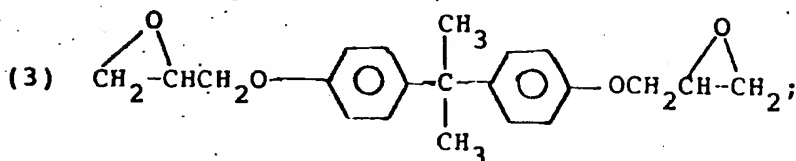
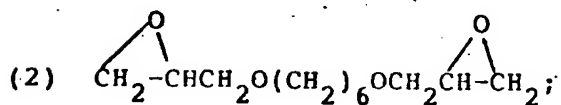
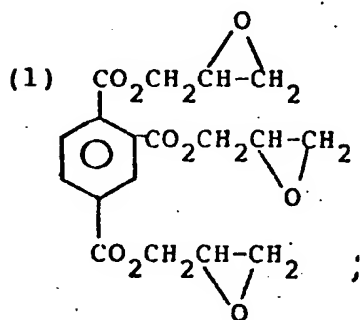
(iv)



worin J' und J'' gleich oder verschieden sind und einbindige Reste der allgemeinen Formel $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_f\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_s\text{H}$

bedeuten, in der f und s wie oben definiert sind.

Bevorzugte polyfunktionelle Epoxide innerhalb der obigen Gruppen sind folgende:



(4) Dow Epoxyharz DER 732 und

(5) Dow Epoxyharz DER 736 (DER 732 und 736 sind Polyätherdiepoxide des Herstellers Dow Chemical und haben Äquivalentmolekulargewichte von 305 bis 335 bzw. 175 bis 205).

709836/0897

Beispiele geeigneter polyfunktioneller Isocyanatverbindungen sind jene aus der Gruppe

1) difunktioneller Isocyanate der allgemeinen Formel

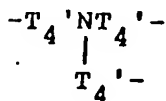
$T_3(NCO)_2$, worin T_3 einen zweibindigen Rest bedeutet, der eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein alkylsubstituierter Arylrest mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein Rest der allgemeinen Formel $-T_4'OT_4'-$ oder ein Rest der allgemeinen Formel $-T_4'NT_4'-$ ist, worin T_4' eine zweibindige Alkyl-

$$\begin{array}{c} | \\ R'' \end{array}$$

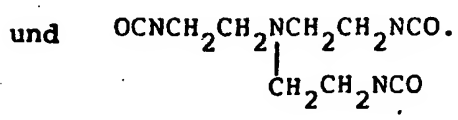
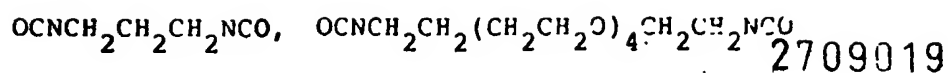
gruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen zweibindigen Arylrest bedeutet und R'' eine einbindige Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

2) trifunktioneller Isocyanate der allgemeinen Formel

$T_4(NCO)_3$, worin T_4 ein dreibindiger Rest ist, der aus einer Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, einem Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einem alkylsubstituierten Arylrest mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einem Rest der allgemeinen Formel



worin T_4' wie oben definiert ist. Auch können Gemische dieser Verbindungen in Betracht kommen. Beispiele solcher polyfunktionellen Isocyanate sind: Toluol-2,4-diisocyanat,



Geeignete Stickstoffkatalysatoren, die verwendet werden können, sind beispielsweise

- 1) tertiäre Amine,
- 2) Aminosäuren (wie ϵ -Aminocapronsäure, Glycin, Lysin usw.),
- 3) Caprolactam und
- 4) Gemische hiervon.

Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise Amine, worin die N-H-Wasserstoffatome durch Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Arylreste, alkylsubstituierte Arylreste mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, arylsubstituierte Alkylgruppen mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und Gemische hiervon substituiert sind, sowie heterocyclische Amine mit 5 bis 9 Ringkohlenstoffatomen. Beispiele dieser tertiären Amine sind Butyldimethylamin, Trimethylamin, Tributylamin, Tripentylamin, Dimethyl-sec-butylamin, Benzyl-diphenylamin, Benzyläthylphenylamin, Benzyläthyl-2-tolylamin, Tribenzylamin und Pyridine und Piperidine, worin das N-H-Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest substituiert ist. Wenn jedoch der ausgewählte polyfunktionelle Reaktionspartner eine oder mehrere Isocyanatgruppen ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) enthält, können nur tertiäre Amine

als Katalysator verwendet werden, da Aminosäuren mit Isocyanatgruppen unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte reagieren und da Aminosäuren und Caprolactam die erwünschte Reaktion zwischen dem isocyanathaltigen polyfunktionellen Reaktionspartner und dem hydrophilen Additiv nicht katalysieren.

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Fasergegenstand mit dem ausgewählten hydrophilen Additiv, dem polyfunktionellen Reaktionspartner und dem Stickstoffkatalysator behandelt, wonach man den behandelten Fasergegenstand erhitzt, um die erwünschten Fasereigenschaften zu bekommen.

Es ist bevorzugt, daß der Gegenstand so behandelt wird, daß das hydrophile Additiv, der polyfunktionelle Reaktionspartner und der Stickstoffkatalysator darin absorbiert werden. Dies ist jedoch nicht erforderlich und das Additiv, die Reaktionspartner und der Katalysator können auch auf der Oberfläche des Fasergegenstandes absorbiert werden, da gefunden wurde, daß sowohl adsorbierte als auch absorbierte Additive und Reaktionspartner während der nachfolgenden Erhitzungsstufen in den Gegenstand eindringen und darin reagieren und den erwünschten hydrophilen Fasergegenstand ergeben. Wenn somit hier der Ausdruck "darin eingearbeitet" und "einarbeiten" verwendet wird (angewendet auf die Gegenwart von Additiv, Reaktionspartner und Katalysator auf oder in einem Fasergegenstand) so soll er sowohl Adsorption als auch Absorption von

Additiv, Reaktionspartner und Katalysator bedeuten.

Das ausgewählte hydrophile Additiv, der polyfunktionelle Reaktionspartner und der Stickstoffkatalysator können in einem organischen Medium oder einem wäßrigen Medium von im wesentlichen neutralem pH-Wert (wie beispielsweise pH-Wert 5 bis 8) in einer großen Vielzahl von Konzentrationen verwendet werden. Allgemein werden jedoch das hydrophile Additiv und der polyfunktionelle Reaktionspartner in dem ausgewählten flüssigen Medium in einem Molverhältnis von Additiv zu Reaktionspartner von etwa 2:1 bis etwa 1:3, vorzugsweise von etwa 1,5:1 bis 1:1,5 verwendet, und der Stickstoffkatalysator wird allgemein in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl von Additiv und polyfunktionellem Reaktionspartner in dem flüssigen Medium, benützt. Die Menge an Additiv, die in das flüssige Medium für die Behandlung des Fasergegenstandes eingearbeitet wird, variiert natürlich stark je nach dem ausgewählten Additiv, den zu behandelnden Fasern, den erwünschten Fasereigenschaften und anderen Faktoren. Allgemein wird jedoch das Additiv in das flüssige Medium in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einer Menge von etwa 0,5 bis 2 Gew.-%, eingearbeitet.

Die Einarbeitung des ausgewählten Additivs, Reaktionspartners und Katalysators in dem Fasergegenstand kann nach mehreren Methoden erfolgen. So kann der Gegenstand mit

- 1) einer wäßrigen Lösung des Additivs, welches den polyfunktionellen Reaktionspartner und den Stickstoffkatalysator enthält, oder
- 2) eines organischen Lösungsmittels, das den Reaktionspartner und den Katalysator enthält und außerdem das Additiv darin gelöst enthält, behandelt werden. Die Temperatur des zur Behandlung des Gegenstandes verwendeten flüssigen Mediums und die Zeit, für welche der Gegenstand mit dem flüssigen Medium behandelt wird, ist auch nicht kritisch. Allgemein variiert jedoch die Temperatur von etwa 10 bis 60°C und vorzugsweise von etwa 15 bis 40°C und die Zeit von etwa 1 Sekunde bis 1 Stunde und vorzugsweise von etwa 5 Sekunden bis 10 Minuten. Höhere und niedrigere Temperaturen und kürzere und längere Kontaktzeiten können jedoch auch mit vorteilhaften Ergebnissen verwendet werden.

in
Die Menge an hydrophilem Additiv, die den Fasergegenstand nach der Erfindung einzuarbeiten ist, ist nicht kritisch und variiert weitgehend je nach dem ausgewählten Additiv, den erwünschten Oberflächeneigenschaften, der behandelten Faser und anderen Faktoren. Allgemein wird jedoch wird das hydrophile Ätheradditiv in einen Fasergegenstand in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von etwa 1 bis 2 Gew.-% des Gegenstandes, eingearbeitet. So wird die Menge an hydrophilem Additiv, die in dem flüssigen Medium enthalten ist, allgemein ausreichen, um einen Fasergegen-

stand mit in den obigen Mengen darin eingearbeitetem Additiv, d.h. 5 Gew.-% Additiv, bezogen auf das Gewicht des Fasergegenstandes, zu ergeben.

Wenn es erwünscht ist, eine organische Lösung des hydrophilen Additivs zu verwenden, hängt das ausgewählte organische Lösungsmittel natürlich von den Löslichkeiten des Additivs in dem Lösungsmittel ab. Geeignete organische Lösungsmittel können leicht durch Routineexperimente bestimmt werden und sind beispielsweise: Äther (wie Dioxan), Ketone (wie Aceton), Alkohole (wie Isopropanol), chlorierte Kohlenwasserstoffe (wie Chloroform) und aromatische und substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe (wie Benzol, Toluol und chlorierte Benzole). Es ist jedoch bevorzugt, daß das für die Verwendung ausgewählte organische Lösungsmittel nicht auch ein Lösungsmittel für den Fasergegenstand ist, welcher zu behandeln ist, um einen wesentlichen Abbau der Faser zu verhindern, wenn die Additivlösung mit ihr in Kontakt gebracht wird.

Der Fasergegenstand kann mit einem flüssigen Medium, welches das ausgewählte hydrophile Additiv, den polyfunktionellen Reaktionspartner und den Stickstoffkatalysator enthält, nach irgendeiner in der Industrie zur Behandlung von Faserfäden oder daraus hergestellten Gegenständen mit einer Flüssigkeit angewendeten Methode behandelt werden. In der bevorzugten Praxis werden die Fasern zunächst zu einem Gegenstand, wie einem Kleidungsstück, verarbeitet, welches dann mit dem das ausgewählte Additiv enthaltenden flüssigen Medium in Berührung gebracht wird.

Es sei darauf hingewiesen, daß die hydrophilen Additive nach der vorliegenden Erfindung auf einem Fasergegenstand durch Aufsprühen des Additivs, wie aus einer Aerosolzusammensetzung, die

- 1) ein flüssiges Medium, das das Additiv enthält, und
- 2) ein geeignetes Aerosoltreibmittel umfaßt, aufgebracht werden können.

Die genaue Aerosolzusammensetzung, die ausgewählt wird, ist natürlich in keiner Weise für die vorliegende Erfindung kritisch, und das flüssige Medium kann auch oberflächenaktive Mittel enthalten, wenn solche erforderlich sind, um das ausgewählte Additiv in dem flüssigen Medium zu dispergieren oder zu lösen, welches in dem Falle verwendet wird, daß das Additiv nicht darin löslich ist.

Weiterhin sei bemerkt, daß der Fasergegenstand mit dem flüssigen Medium, welches das hydrophile Additiv enthält, entweder vor, während oder nach der Behandlung des Gegenstandes mit einem flüssigen Medium, welches den polyfunktionellen Reaktionspartner und/oder den Stickstoffkatalysator enthält, behandelt werden kann. So kann man beispielsweise einen Fasergegenstand nacheinander in getrennte flüssige Medien eintauchen, die das Additiv, den polyfunktionellen Reaktionspartner bzw. den Stickstoffkatalysator enthalten. Um jedoch zu verhindern, daß in einer nachfolgenden Eintauchstufe Additiv oder Katalysator, die in einer vorausgehenden Stufe aufgebracht wurden, löslich

gemacht und herausgewaschen werden, erfolgt das anschließende Eintauchen vorzugsweise nur mit Systemen von Additiv, funktionellem Reaktionspartner und Katalysator, die unterschiedliche Löslichkeiten haben, und unter Verwendung von Lösungsmitteln, die keinen vorher aufgetragenen Bestandteil löslich machen. Beispielsweise wenn Aminosäuren in Wasser löslich, doch in Dioxan unlöslich sind, kann ein Fasergegenstand durch aufeinanderfolgendes Eintauchen des Gegenstandes in eine wässrige Lösung, die den ausgewählten Aminosäurekatalysator enthält, und anschließend, vorzugsweise nach Lufttrocknung, eine Dioxanlösung, die das ausgewählte hydrophile Additiv und den polyfunktionellen Reaktionspartner enthält, behandelt werden. Wenn der Fasergegenstand nacheinander mit flüssigen Medien, die Additiv, Reaktionspartner und Katalysator enthalten, behandelt wird, wird zwischen den Eintauchstufen vorzugsweise an der Luft getrocknet.

Wenn ein polyfunktionelles Isocyanat als polyfunktioneller Reaktionspartner verwendet wird, wird der Reaktionspartner vorzugsweise mit einem organischen Lösungsmittel für den Reaktionspartner auf dem Fasergegenstand aufgebracht. Wenn es erwünscht ist, Wasser als das flüssige Medium zu verwenden, ist es erforderlich, zunächst das polyfunktionelle Isocyanat so zu behandeln, daß seine Umsetzung mit Wasser verhindert wird, da dies den Reaktionspartner weitgehend unwirksam machen würde. Verfahren zur Behandlung des Reaktionspartners, um die Isocyanatgruppen zu schützen, sind bekannt, und ihre Beschreibung ist nicht

kritisch für die vorliegende Erfindung. Beispielsweise kann der Isocyanatreaktionspartner mit Natriumbisulfit unter Bildung eines Isocyanatadduktes behandelt werden, welches nicht mit den wäßrigen Medien reagiert und welches beim Erhitzen des Fasergegenstandes, in welches das Addukt eingearbeitet wurde, mit gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxidgas und Bildung von Natriumsulfit die Isocyanatgruppen freigibt. Ähnlich kann das polyfunktionelle Isocyanat zum Schutze der Isocyanatgruppen durch Umsetzung des Isocyanatreaktionspartners mit Phenol unter Bildung eines Isocyanatadduktes behandelt werden, welches beim Erhitzen Phenol und das Isocyanat bildet. Da das letztere Isocyanataddukt allgemein nicht im Wasser löslich ist, kann eine wäßrige Emulsion des Adduktes zur Verwendung herkömmlicher Emulgiermittel gebildet werden. Nach Umsetzung des Isocyanats zum Schutz der Isocyanatgruppen wird der Fasergegenstand mit einem wäßrigen Medium behandelt, das das Addukt enthält, um es in den Fasergegenstand einzuarbeiten. Die Reste an Natriumsulfit können aus dem behandelten Fasergegenstand durch Waschen mit Wasser, anschließend an die Hitzebehandlung entfernt werden, während die Phenolreste durch herkömmliche Verdampfungsverfahren entfernt werden können. Den Gegenstand sollte man dann trocknen lassen, und im wesentlichen das gesamte Wasser sollte daraus entfernt werden, um eine Umsetzung mit den in der anschließenden Hitzebehandlungsstufe regenerierten Isocyanatgruppen zu verhindern. Die zur Regenerierung der Isocyanatgruppen erforderlichen Temperaturen variieren stark, liegen aber allgemein im Bereich von etwa 90 bis 230°C.

Sowohl wäßrige als auch organische flüssige Medien können auch einen Farbstoff enthalten, um gleichzeitig ein Anfärben und die Additivabsorption zu ermöglichen. Der ausgewählte Farbstoff ist nicht kritisch, und Farbstoffe, wie Dispersionsfarbstoffe (wie Resolin Blue FBLB und Nacelan Blue FFRN (C.I. Disperse Blue Three)) erwiesen sich als zufriedenstellend. Die Menge des verwendeten Farbstoffes ist nicht kritisch, und der Farbstoff kann in Mengen verwendet werden, die herkömmlicherweise benützt werden, um den erwünschten Farbton zu erhalten.

Nach der Behandlung des Fasergegenstandes mit dem ausgewählten flüssigen Medium wird der Gegenstand, vorzugsweise nach Lufttrocknung, einer Hitzebehandlung unterzogen, um die erwünschten hydrophilen Eigenschaften zu erhalten. Obwohl ein Lufttrocknen des Fasergegenstandes nicht allgemein erforderlich ist, wenn der Gegenstand mit einem wäßrigen Medium behandelt wird, welches Additiv/Reaktionspartner oder Katalysator enthält, und ein polyfunktionelles Epoxid als polyfunktioneller Reaktionspartner verwendet wird, wird der Gegenstand vorzugsweise noch vor dem Erhitzen oder Tempern luftgetrocknet, um eine vorzeitige Inaktivierung der Epoxidverbindung durch Umsetzung mit Wasser auf der Faser zu verhindern.

Der mit dem ausgewählten hydrophilen Additiv, dem polyfunktionellen Reaktionspartner und dem Stickstoffkatalysator behandelte Fasergegenstand kann etwa durch Tempern des Fasergegenstandes

(wie in einem Ofen mit zirkulierender oder stehender Luft) unter ausreichenden Bedingungen hitzebehandelt werden, die eine Umsetzung des polyfunktionellen Reaktionspartners und des hydrophilen Additivs in dem Fasergegenstand bewirken. Die Temperatur der Hitzebehandlung kann stark variieren, doch liegt sie allgemein bei etwa 90 bis 230°C und vorzugsweise bei etwa 120 bis 150°C. Die Zeit einer solchen Hitzebehandlung ist nicht kritisch, doch liegt sie allgemein bei etwa 5 Sekunden bis 240 Minuten. Ähnlich ist der Druck, bei welchem die tempernde Hitzebehandlung durchgeführt wird, nicht kritisch, und Atmosphärendruck erwies sich als recht zufriedenstellend.

Die vorliegende Erfindung verbessert mit Vorteil die Wasserabsorption und/oder die ladungsverteilenden oder ladungsausgleichenden Eigenschaften von Fäden, die aus irgendeinem faserbildenden thermoplastischen Harz, wie einem Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril oder Gemischen derselben hergestellt wurden. Besonders gute Ergebnisse bekommt man mit Polyesterfasern und daraus hergestellten Gegenständen, besonders mit Fasergegenständen, die Polyäthylenterephthalat und/oder Polybutylenterephthalat enthalten. Wenn Polyesterfasern und daraus hergestellte Gegenstände behandelt werden, bekommt man besonders bevorzugte Ergebnisse bei Verwendung der Kohlenwasserstoffäther-hydroxy-Additive der Klasse A.

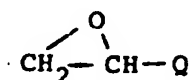
2709019

Das hydrophile Additiv und der funktionelle Reaktionspartner können in die Faser eingearbeitet und die Faser hitzebehandelt werden, bevor oder nachdem die Fasern einer Spinnnachbehandlung unterzogen wurden und bevor oder nachdem die Fäden gekräuselt oder texturiert wurden. Spinn-Nachbehandlungen, die angewendet werden können, sind üblicher Natur und sollten so ausgewählt werden, daß man den Einschluß einer Komponente des Spinnachbehandlungsmittels verhindert, welche entweder mit der Faser, dem hydrophilen Additiv, dem polyfunktionellen Reaktionspartner oder dem Stickstoffkatalysator reagiert. Das Spinn-Nachbehandlungsmittel kann in irgendeiner üblichen Menge benützt werden, wie es normalerweise verwendet wird, um die beabsichtigten Verarbeitungseigenschaften der extrudierten Fäden zu erzeugen. Das ausgewählte hydrophile Additiv, der polyfunktionelle Reaktionspartner und der Aminkatalysator können auch in eine Faser eingearbeitet werden, von welcher das Spinn-Nachbehandlungsmittel entfernt wurde, wie beispielsweise mit Hilfe eines üblichen Reinigungsverfahrens (wie durch Waschen mit einer Seifelösung). Ungereinigte Fasern können jedoch auch nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt werden.

Die hydrophilen Additive der vorliegenden Erfindung können nach herkömmlichen Methoden hergestellt werden.

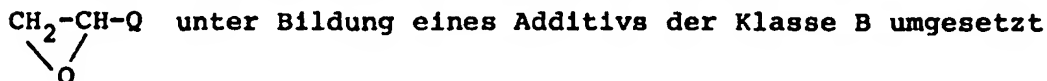
709836/0897

So kann ein Alkohol der allgemeinen Formel R_1OH , worin R_1 wie oben für die Additive der Klasse A definiert ist, mit Pyromellitsäureanhydrid unter Bildung eines Additivs der Klasse A umgesetzt werden, worin E_1 die Gruppe $-CO_2R_2$ und E_2 die Gruppe $-CO_2H$ bedeutet. Die Verbindung kann dann mit einem geeigneten Epoxid, wie



worin Q wie oben definiert ist, umgesetzt werden, um ein Additiv der Klasse A zu erhalten, worin E_2 die Gruppe $-CO_2(CH_2)_{x_1}(CHOH)_{x_2}CH_2Q$ bedeutet, in der x_1 , x_2 und Q wie oben definiert sind. Die Additive der Klasse A, worin E_1 die Gruppe $-CON(R_1)_2$ ist, können in ähnlicher Weise erhalten werden, indem man den Alkohol R_1OH durch ein geeignetes Amin ersetzt.

Ähnlich kann ein Alkohol R_1OH mit Trimellithsäureanhydrid unter Bildung eines Additivs der Klasse B umgesetzt werden, worin L_1 und L_2 die Gruppe $-CO_2H$ bedeuten und L_3 die Gruppe $-CO_2R_1$ ist. Dieses Additiv kann dann mit einem geeigneten Epoxid, wie beispielsweise einem solchen der Formel



werden, worin L_1 und L_2 die Gruppe $-CO_2(CH_2)_{x_1}(CHOH)_{x_2}CH_2Q$ bedeuten und darin x_1 , x_2 und Q wie oben definiert sind.

Trimellithsäurechloridanhydrid kann mit einem Alkohol R_1OH unter Bildung von Additiven der Klasse B umgesetzt werden, worin L_1 die Gruppe $-CO_2H$ bedeutet und L_2 und L_3 die Gruppe $-CO_2R_1$ bedeuten.

Die hydrophilen Additive der Klasse C können durch Umsetzung von Phenylendiamin oder Dihydroxybenzol mit dem entsprechenden Lacton, wie Gluconsäurelacton, hergestellt werden. Ähnlich können die Additive der Klasse D durch Umsetzung von Tetraminobenzol oder Tetrahydroxybenzol mit dem erwünschten Lacton hergestellt werden, und die Additive der Klasse E können durch Umsetzung eines Lactons mit dem erwünschten Triaminobenzol oder Trihydroxybenzol hergestellt werden.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann weiter unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erläutert werden. In den nachfolgenden Beispielen bedeutet der Ausdruck "Waschzyklus" ein einmaliges Waschen in einer automatischen Waschmaschine (Sears, Kenmore) in heißem Wasser (etwa 60°C) unter Verwendung eines Bechers Tide-Detergens mit einer konstanten Beladung von 1,4 kg. Die Proben wurden 30 Minuten in dem automatischen Trockner (Sears, Kenmore) bei einer Temperatur von etwa 60 bis 71°C getrocknet. Die Verteilung der statischen Ladung bzw. deren Ausgleich wurde in den folgenden Beispielen entweder mit Hilfe eines Voltmeters von Rotchild, Zürich, Schweiz) oder nach dem AATCC-Anhafttest der American Association of Textile Colorists and Chemists gemessen.

Die Fähigkeit eines behandelten Gewebes, Wasser wie ein Docht nach oben zu saugen, wurde folgendermaßen bestimmt: ein Streifen des zu testenden Tuches von 2,5 cm Breite und 25 cm Länge

wurde im Abstand von 2,5 cm vom Boden aus mit einer horizontalen Linie unter Verwendung eines Bleistiftes markiert. Von der horizontalen 2,5 cm-Marke bis zum oberen Ende des Streifens wurden drei parallele vertikale Linien mit einer Markierungsfeder unter Verwendung einer wasserlöslichen Tinte gezogen. Ein Gewicht wurde am unteren Ende des Tuchstreifens befestigt, und der Streifen wurde über einen Teller gehängt, in den dann destilliertes Wasser gegeben wurde, bis der Wasserspiegel die horizontale 2,5-cm-Marke auf dem Streifen erreichte. Die Höhe des hoch-gesaugten Wasserspiegels wurde dann auf dem Streifen in den ausgewählten Zeitabständen abgelesen, wobei als Null-Zeitpunkt der Moment definiert wurde, in dem das Wasser die horizontale 2,5-cm-Marke erreichte.

Die Benetzbarkeit eines zu testenden Tuches wurde dadurch bestimmt, daß man das zu testende Tuch oben auf einen kleinen Glasteller legte und einen Tropfen Wasser unter Verwendung eines Standarda^{en}ugtropfers (mit einem Durchmesser von etwa 3 mm) aufbrachte. Die Zeit, die erforderlich war, damit der Tropfen sich ausbreitete und vollständig von dem Tuch absorbiert wurde, wurde aufgezeichnet.

Beispiele 1 bis 23

In den folgenden Beispielen wurde eine Probe eines einfach gestrickten Tuches von 25 cm x 27,5 cm, hergestellt aus Polyäthylenterephthalatfäden, sorgfältig in das ausgewählte flüssige Medium eingetaucht, das das angegebene hydrophile Additiv, den angegebenen polyfunktionellen Reaktionspartner und den an-

gegebenen Stickstoffkatalysator enthielt. Die Proben wurden dann von Hand ausgewrungen, um überschüssige Flüssigkeit zu entfernen, und an der Luft getrocknet. Die luftgetrockneten Proben wurden dann in einem Ofen mit zirkulierender Luft während der angegebenen Zeit auf die ausgewählte Temperatur erhitzt.

Das flüssige Medium enthielt hydrophiles Additiv und polyfunktionellen Reaktionspartner in einer ausreichenden Menge, um eine Gesamtkonzentration von Additiv und Reaktionspartner auf der luftgetrockneten Tuchprobe von etwa 1 Gewichts-% des Tuches zu bekommen. Der Stickstoffkatalysator wurde in einer Dioxanlösung in einem Molverhältnis von Katalysator zu polyfunktionellem Reaktionspartner von etwa 0,05 bis 1 verwendet. In dem Falle, in welchem eine Aminosäure als der Stickstoffkatalysator ausgewählt wurde, wurde der Gegenstand zunächst mit einer wässrigen Lösung der Aminosäure behandelt, sodann an der Luft getrocknet und nunmehr mit einer Dioxanlösung behandelt, die das hydrophile Additiv und den polyfunktionellen Reaktionspartner enthielt.

Das erhitzte Tuch in jeder Probe wurde getestet, um Ladungsverteilung, die Benetzbarkeit und die Dochteigenschaften zu bestimmen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tabelle I aufgeführt. Die Aufmerksamkeit sei auf die verbesserten Tucheigenschaften im Vergleich mit der unbehandelten Kontrollprobe gerichtet, die lediglich in Dioxan eingetaucht, von Hand ausgewrungen, an der Luft getrocknet und 15 Minuten auf die angegebene Temperatur erhitzt wurde.

709836/0897

ORIGINAL INSPECTED

T a b e l l e I

Komponenten			Erhitzungsbed.		Ladungs- verteilg. (Sek.)	Benetz- barkeit (Sek.)	Docht- eigen- schaft (Inch)
Beispiel Nr.	Hydro- phile Verbindung	Polyfunktio- neller Re- aktionspartner	Stick- stoff- katalysator	Temp. (°C)	Zeit (Min.)		
Kontrollprobe -	-	-	-	160	15	>1800	>360
1	(a)	(1)	TBA	160	5	>1800	>360
2	do.	do.	do.	160	5	>1800	>360
3	do.	do.	do.	160	5	>1800	>360
4	do.	(2)	do.	160	10	810	7
5	do.	(3)	do.	160	10	>1800	-
6	do.	(4)	do.	160	10	>1800	1
7	do.	-	do.	160	10	>1800	1
8	-	(4)	do.	160	10	>1800	45
9	(b)	(1)	do.	160	10	260	>300
10	do.	do.	do.	160	10	470	60
11	do.	(3)	do.	160	30	750	5-15
12	do.	(2)	do.	160	10	1680	5-45
13	do.	(4)	do.	140	15	101	1
14	do.	do.	do.	160	10	1800	4
15	-	do.	do.	160	30	1800	360
16	-	do.	L	160	30	1800	180
17	(b)	do.	L	160	30	120	3
18	do.	do.	AC	140	15	145	1
19	do.	(5)	AC	140	15	75	1
20	(c)	(1)	TBA	160	10	-	>420
21	do.	(3)	do.	160	10	-	>300
22	do.	(2)	do.	160	10	>1800	288
23	do.	(4)	do.	160	10	>1800	120

TBA = Tribenzylamin, AC = ϵ -Aminocapronsäure, L = Lysin, TMA = Trimellithsäure,
TMAA = Trimellithsäureanhydrid.

709836/0897

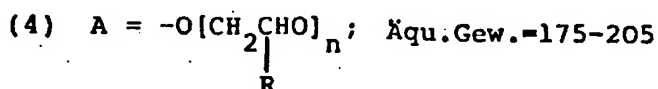
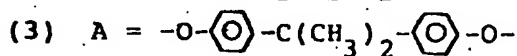
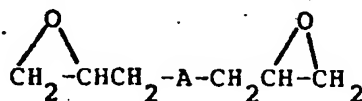
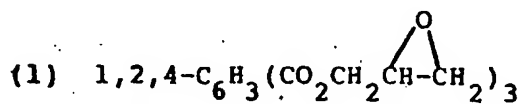
ORIGINAL INSPECTED

2709019

Die in den Tabellen I bis IV verwendeten hydrophilen Verbindungen waren folgende:

- a) ein 50:50-molares Gemisch isomerer Additive der Klasse A, worin E_1 die Gruppe $-\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ und E_2 die Gruppe $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ bedeutet,
- b) ein Gemisch von 50:50-molaren Gemischen isomerer Additive der Klasse A, worin E_1 die Gruppe $-\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ und E_2 die Gruppe $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ bedeutet, worin n 6, 7 und 8 bedeutet und im Mittel n 7 ist,
- c) ein Additiv der Klasse C, worin n 0 ist und D_1 und D_2 gleich sind und jeweils die Gruppe $-\text{NHCO}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ bedeutet, wobei D_2 sich in der meta-Stellung bezüglich der Gruppe D_1 befindet.

Die polyfunktionellen Reaktionspartner, die in den Tabellen I bis IV verwendet wurden, waren folgende:



(Dow Epoxyharz DER 736)

(5) gleiches A wie in (4). Äqu.Gew.=305-335

(Dow Epoxyharz DER 732).

709836/0897

Beispiele 23 bis 32

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 23 wurde unter Verwendung von gewebtem Dacron 54 als zu testendes Gewebe wiederholt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengestellt.

709836/0897

ORIGINAL INSPECTED

2709019

Tabelle II

Beispiel Nr.	Komponenten			Erhitzungsbed.		Ladungs- verteilg. (Sek.)	Benetz- barkeit (Sek.)	Docht- eigen- schaft (Inch)
	Hydro- phile Verbindung	Polyfunktio- neller Re- aktionspartner	Stick- stoff- katalysator	Temp. (°C)	Zeit (Min.)			
Kontr.Probe	-	-	-	160	5	>1800	>360	3.5
24	(a)	(1)	TBA	160	5	>1800	7	5.3
25	do.	do.	do.	160	5	>1800	-	6.5
26	do.	(2)	do.	160	10	65	1	>9.0
27	(b)	(1)	do.	160	10	570	150	4.0
28	do.	do.	do.	160	10	140	-	-
29	do.	(3)	do.	160	15	140	1	-
30	do.	(2)	do.	160	10	210	2	-
31	(c)	(1)	do.	160	10	-	360	6.0
32	do.	(2)	do.	160	10	-	30	-

TBA = Tribenzylamin

709836/0897

ORIGINAL INSPECTED

CLINTON, D.C.

Beispiele 33 bis 42

Nach dem Verfahren der Beispiele 1 bis 23 wurden doppelt gestrickte Tuchproben aus Dacron 56 behandelt, um die Ladungsverteilung, die Benetzbarkeit und die Dochteigenschaften zu bestimmen, die dem Tuch durch die hydrophilen Additive nach der vorliegenden Erfindung erteilt wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt.

2709019

Tabelle III

Beispiel Nr.	Komponenten		Erhitzungsbed.		Ladungs- verteilg. (Sek.)	Benetz- barkeit (Sek.)	Docht- eigen- schaft (Inch)
	Hydro- phile Verbindung	Polyfunktio- neller Re- aktionspartner	Stick- stoff- katalysator	Temp. (°C)	Zeit (Min.)		
Kontr.Probe	-	-	-	-	-	-	-
33	(a)	(1)	TBA	160	5	>1800	1.5
34	do.	(2)	TBA	160	5	>1800	4.5
35	(b)	(1)	TBA	160	10	270	6.1
36	do.	do.	AC	160	10	600	6.8
37	do.	(3)	TBA	160	60	>1800	7.0
38	do.	do.	TBA	160	15	>1800	5.8
39	do.	(2)	TBA	160	30	350	6.2
40	do.	(4)	AC	160	10	-	6.5
41	(c)	(1)	TBA	160	30	85	7.5
42	do.	(2)	TBA	160	10	-	3.0
					10	>1800	4.8

TBA = Tribenzylamin, AC = ϵ -Aminocapronsäure.

709836/0897

Beispiele 43 bis 47

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 23 wurde unter Verwendung von Tuchproben aus einem doppelt gestrickten Dacron 56 wiederholt. Die Benetzbarkeit, Dochteigenschaften und Ladungsverteilung der Proben wurden nach Erhitzen und, nachdem die erhitzten Proben 10 Waschzyklen ausgesetzt worden waren, bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte, die in Tabelle IV zusammengestellt sind, zeigen, daß hydrophile Additive in dem Stoff noch nach 10 Waschzyklen verblieben sind.

2709019

Tabelle IV

Bei- spiel Nr.	Hydro- phile Verbin- dung	Poly- funktio- nel- ler Reak- tions- partner	Härtung		Vor dem Waschen				Nach 10 Waschzyklen			
			Stick- stoff- (Min.)	Zeit (Min.)	Temp. (°C)	Benetz- bar- keit (Sek.)	Docht- eigen- schaften (Inch)	La- dungs- ver- teilung (Sek.)	Benetz- bar- keit (Sek.)	Docht- eigen- schaften (Inch)	La- dungs- ver- teilung (Sek.)	
43	(a)	(1)	TBA	5 15 30 60	140	3 10 10 10	2.5 2.5 1.5 1.0	- - - -	1 1 1 1	4.5 4.5 5.5 3.5	- - - -	
44	(b)	(1)	AC	5 15 30 60	160	1 1 1 1	6.0 6.7 6.5 5.5	985 >1800 >1800 >1800	1 1 1 1	5.5 6.3 6.3 5.8	435 575 1250 250	
45	do.	(3)	TBA	5 15 30	160	1 1 1	6.3 5.8 6.5	200 - -	1 - -	5.1 - -	>1800 >1800 >1800	
46	do.	(4)	AC	5 15 30 60	160	1 1 1 1	6.5 6.5 7.5 7.3	49 51 83 135	1 1 1 1	5.5 5.3 5.7 6.0	825 285 150 220	
47	do.	(5)	AC	5 15 30 60	160	1 1 1 1	7.1 7.7 7.8 7.3	19 60 133 1050	2 1 1 1	7.2 7.5 7.5 7.2	>1800 505 495 >1800	

TBA = Tribenzylamin, AC = 8-Aminocapronsäure

709836/0897

Beispiele 48 bis 52

Nach dem Verfahren der Beispiele 1 bis 23 wurden doppelt gestrickte Stoffproben aus Polyester Dacron 56 mit einem flüssigen Medium behandelt, das das ausgewählte hydrophile Additiv, den ausgewählten polyfunktionellen Reaktionspartner und den Stickstoffkatalysator enthielt. Nach dem Lufttrocknen der behandelten Proben wurden die Stoffe bei 140 oder 160°C während unterschiedlicher Zeiten erhitzt, und der Prozentsatz an Additiv, der nach 10 Waschzyklen auf den Stoffen verblieben war, wurde bestimmt. Die Additivkonzentration auf dem Stoff nach dem Erhitzen und vor dem Waschen wurde mit 100 % angenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengestellt, wo die auf dem Stoff verbliebene Additivmenge als Funktion der Erhitzungszeit und Temperatur ausgedrückt ist.

T a b e l l e V

Beispiel Nr.	Hydrophile Verbindung	Komponenten		Erhitzungs- temperatur	Gewichtsprozente des nach 10 Waschzyklen auf dem Tuch ver- bliebenen Additivs, bezogen auf den Anfangsgehalt; Erhitzungszeit (Min.):			
		Polyfunktionel- ler Reaktions- partner	Stickstoff- katalysator		5	15	30	60
48	(a)	(1)	TBA	140	90	97	98	98
49	(b)	(1)	AC	160	77	88	89	91
50	do.	(3)	TBA	160	40	62	73	-
51	do.	(4)	AC	160	33	50	61	76
52	do.	(5)	AC	160	14	45	52	76

TBA = Tribenzylamin, AC = ϵ -Aminocapronsäure

709836/0897

ORIGINAL INSPECTED

2709019

Compositions and process for fiber modification

Patent Number: ☐ US4089649
Publication date: 1978-05-16
Inventor(s): MARES FRANK; LARGMAN THEODORE
Applicant(s): ALLIED CHEM
Requested Patent: ☐ GB1571951
Application Number: US19760663871 19760304
Priority Number(s): US19760663871 19760304
IPC Classification: D06M13/20; D06M13/40; D06M13/42
EC Classification: C08G18/32A8, C08G18/38F, C08G59/22, C08G59/62, D06M15/55, D06M15/564
Equivalents: ☐ DE2709019, ☐ JP52107400

Abstract

Hydrophilic additives are provided which may be introduced into fibrous articles to provide improved water absorbency and charge dissipation properties which resist abrasion and laundering. The fibrous articles are treated by contacting the articles with at least one hydrophilic additive, polyfunctional reactant and nitrogen catalyst under conditions sufficient to incorporate hydrophilic additive, polyfunctional reactant and nitrogen catalyst in the articles, followed by heating the fibrous articles to obtain the desired fiber characteristics.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)